

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/106552 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 23/00,  
23/12, 23/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/06020

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Juni 2003 (10.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 26 698.0 15. Juni 2002 (15.06.2002) DE

CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): REHAU AG + CO [DE/DE]; Rheniumhaus, 95111  
Rehau (DE).

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(72) Erfinder; und

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTTOW, Martin  
[DE/DE]; Wunsiedlerstrasse 40a, 95032 Hof (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPATIBILITY IMPROVEMENT ACHIEVED BY SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE

(54) Bezeichnung: VERTRÄGLICHKEITSVERBESSERUNG DURCH SYNDIOTAKTISCHES POLYPROPYLEN

(57) Abstract: The invention relates to thermoplastic elastomers based on a PP/EPDM blend with a cross-linked EPDM phase, in which syndiotactic polypropylene acts as the viscosity promoter. The addition of syndiotactic polypropylene improves the morphology and the rheological behaviour of the blend. This leads to considerably improved surfaces of articles that are produced by extrusion or injection moulding.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft thermoplastische Elastomere auf Basis eines PP/EPDM-Blends mit vernetzter EPDM-Phase, wobei syndiotaktisches Polypropylen als Viskositätsvermittler fungiert. Der Zusatz von syndiotaktischem Polypropylen verbessert dabei die Morphologie und das rheologische Verhalten des Blends. Dies führt zu erheblich besseren Oberflächen der nach dem Extrusions-, insbesondere Spritzgussverfahren hergestellten Artikel.

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/106552 A1

## Verträglichkeitsverbesserung durch syndiotaktisches Polypropylen

Die Erfindung bezieht sich auf den Einsatz von syndiotaktischem Polypropylen in thermoplastischen Elastomeren auf Basis von PP/EPDM mit vernetzter EPDM-Phase.

- 5 Thermoplastische Elastomere sind dem Fachmann bereits seit Jahren bekannt. In letzter Zeit gewinnen sie immer mehr an Bedeutung. Dieses Wachstum ist auf die interessante Kombination von kautschukartigen Materialeigenschaften in Verbindung mit der Möglichkeit der Thermoplast-Verarbeitung zurückzuführen. Man unterscheidet je nach chemischem Aufbau zwischen Blockcopolymeren aus einem Makromolekül, beispielsweise Styroltypen "TPE-S", Polyetheramide "TPE-A" usw. und Elastomerblends, die nebeneinander aus einer thermoplastischen, unvernetzten und einer teil- bzw. vollvernetzten Phase bestehen. Die Vernetzung erfolgt während der Aufbereitung.
- 10
- 15 Die Gruppe der thermoplastischen Elastomere auf Basis von Polyolefinblends ist am weitesten verbreitet. Für die Weichphase werden in der Regel hochmolekulare EPDM-Co- und Terpolymere eingesetzt. Die Vernetzung während der Aufbereitung erfolgt entweder durch Phenolharze (sh. US 4104210), durch Peroxyde (sh. US 4267080) oder beispielsweise durch Hydrosilylierungsreaktionen (sh. EP 0 855 426).
- 20 Heute werden zur Vernetzung fast ausschließlich Phenolharze eingesetzt.

- Die physikalischen Eigenschaften thermoplastischer Elastomere auf Basis PP/EPDM sind im Wesentlichen abhängig von der Ausbildung einer Hart-/Weich-Morphologie während der Aufbereitung. Als Ergebnis dieser sog. dynamischen Vernetzung bildet sich eine thermoplastische, kontinuierliche Polypropylenmatrix aus, in die vernetzte, kugelförmige EPDM-Domänen eingelagert sind.
- 25

Es ist allgemein anerkannt, dass für den Aufbau dieser Morphologie das Viskositätsverhältnis zwischen PP und unvernetztem EPDM entscheidend ist. Eine optimale Dispergierung von isotaktischem Polypropylen und EPDM ist dabei bisher nur bei einem weitgehend identischen, rheologischen Verhalten beider Komponenten möglich.

Das bedeutet aber auch, dass in Folge der hohen Schmelzeviskosität des EPDM bislang nur hochmolekulare PP-Typen eingesetzt werden können.

Dies hat folgende Nachteile:

- 10 - Gut fließende spritzgussfähige Rezepturen konnten bisher mit hochmolekularem PP als Matrix nicht bereitgestellt werden.
- Bei der Extrusionsverarbeitung von herkömmlichem TPE-V auf Basis PP/EPDM treten in Abhängigkeit zur Extrusionsgeschwindigkeit und Werkzeuggeometrie Oberflächendefekte in Form von Schuppen auf. Diese sog. Shark-Skin-Oberflächenstrukturierung tritt ab einem kritischen Durchsatz auf, der material- und
- 15 werkzeugabhängig ist.

Diese Oberflächendefekte resultieren aus einem Schmelzebruch auf Grund hoher Dehnbeanspruchung, die sich aus der abrupten Beschleunigung wandnaher Schmelzeschichten ergibt, wenn diese aus der Düse abrupt austreten.

Derartige Oberflächendefekte sind für Sichtteile nicht akzeptabel.

Will man also zum Erreichen einer glatten Oberfläche die Extrusionsgeschwindigkeit nicht in wirtschaftlich nicht mehr akzeptable Bereiche reduzieren, behilft man sich derzeit mit dem Zusatz von ca. 1,5 Mol% Fluorpolymeren als externe Gleitmittel.

Diese Fluorpolymere erhöhen im Extrusionswerkzeug die Fließgeschwindigkeit wandnaher Schichten und vermeiden dadurch das Auftreten großer Geschwindigkeitsgradienten zwischen der Schmelze im Werkzeug und der Schmelze unmittelbar nach dem Austreten aus dem Werkzeug.

Allerdings werden durch den Einsatz von Fluorpolymeren die Materialeigenschaften der TPE-V negativ beeinflusst. Beispielsweise ist ein Ansteigen der Shorehärte zu beobachten, weiterhin sinkt die Festigkeit und die Elastizität des Materials im Bauteil. Produktionstechnisch erhöht sich der Aufwand für die Extrusionsfertigung wesentlich, da das Fluorpolymer vor der Verarbeitung mit dem TPE-V gemischt werden muss und zusätzlich Reinigungsschnitte von Extruderschnecke, Extruderzylinder und Extrusionswerkzeuge anfallen.

Es stellte sich daher die Aufgabe, TPE-V-Rezepturen bereitzustellen, die ohne Gleitmittel auskommen, die genannten Oberflächendefekte im für die Extrusion leicht gängigen Scherratenbereich vermeiden und auch die Rezeptierung von leicht fließenden Spritzgusstypen ermöglichen.

Überraschenderweise konnte die Aufgabe durch Zugabe von syndiotaktischem Polypropylen gelöst werden. In Verbindung mit diesem lassen sich Massen einsetzen, die über ein deutlich niedrigeres Molekulargewicht, also über eine geringere Viskosität verfügen. Die rheologische Verträglichkeit zwischen EPDM und Polypropylen wird also durch die Zugabe von syndiotaktischem Polypropylen erhöht und dabei der Aufbau der gewünschten Morphologie während der dynamischen Vernetzung wesentlich erleichtert. Die so zugänglichen feinen Morphologien zeigen sich in einer deutlich verbesserten Extrusionsoberfläche. Weiterhin lassen sich durch die oben beschriebene, verträglichkeitsvermittelnde Funktion des syndiotaktischen Polypropylens Compounds aus TPE-V herstellen, welche eine deutlich verbesserte Fließei-genschaft aufweisen, wie sie für den Spritzguss notwendig ist. So werden Einfallstellen oder Fehlstellen vermieden, die aus einem nicht ausreichenden Befüllen der Kavität oder einem vorzeitigen Anhaften der Schmelze an der Kavität resultieren.

Diese erfindungsgemäßen, thermoplastischen Elastomere auf Basis TPE-V zeigen in der Extrusionsverarbeitung bis hin zu hohen Scherraten einen deutlich verbesserten Oberflächenausfall ohne Zusatz eines Gleitmittels.

Die Erfindung soll nachfolgend an drei Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Die als Beispiele 1 – 3 aufgeführten Rezepturen verfügen über folgende Zusammensetzung (in Teilen):

**Tabelle 1**

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
EPDM	35	30	20
i-PP	10	15	20
s-PP	2	3	4
Füllstoff	10	10	10
Öl	10	10	10
Alkylphenolharz	2	2	2
SnCl <sub>2</sub>	0,25	0,25	0,25
Stabilisator	0,5	0,5	0,5

5

Zu den Beispielen 1 – 3:

10 In einem gleichläufigen Zweischneckenknetter mit einem L/D-Verhältnis von 40 werden folgende Komponenten

- isotaktisches Polypropylen, MFR (2,16 kg/230°C) = 4 g/10 min
- EPDM, Mooney-Viskosität bei 125°C = 35
- syndiotaktisches Polypropylen, MFR (2,16 kg/230°C) = 2,5 g/10 min
- Calciumcarbonat
- 15 - Mineralöl einer Viskosität von 450 mPas (bei 20°C)
- Phenolharz, Erweichungspunkt 60°C)
- Zinnchlorid, Gehalt an Zinnchlorid > 98 %
- Stabilisator

20 über gravimetrische Dosierorgane kontinuierlich dosiert und dabei die Polymer-schmelze über eine Vakuumpumpe entgast. Das resultierende Compound weist die in der Tabelle 2 aufgeführten Eigenschaften auf.

Eigenschaftsvergleich:

25 Die folgende Tabelle zeigt einige wichtige mechanische Kenndaten der erfindungsgemäßen Rezepturen (Beispiele 1 – 3) und im Vergleich dazu solche nach dem Stand der Technik (Vergleichsbeispiele 1 – 2), sowie eine qualitative Bewertung der jeweils im Extrusionsverfahren erzielbaren Oberflächen.

Als Vergleichsbeispiele 1 und 2 dienten handelsübliche TPE-V unterschiedlicher Shore-Härten.

Tabelle 2

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2
Härte [Shore-A]	55	65	75	55	75
Druckverformungs- rest 70°C/24h (%)	30	33	35	30	35
Reißfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	6	8	10	5	7,5
Oberfläche*	+	++	++	-	-

5

\*) Oberflächenbewertung (26x2 mm Bandextrudate):

- ++ Glatte Oberfläche
- + Shark-Skin Effekt kaum sichtbar
- Shark Skin Effekt gut sichtbar

10

- Patentansprüche -

## Patentansprüche

1. Thermoplastische Elastomere auf Basis PP/EPDM mit vernetzter EPDM-Phase und syndiotaktischem Polypropylen als Viskositätsvermittler.
2. Thermoplastische Elastomere, bestehend aus
  - 5       - Etylen-Propylen-Terpolymer
  - isotaktischem Polypropylen
  - syndiotaktischem Polypropylen
  - mineralischem Füllstoff
  - Mineralöl
  - 10       - Vernetzungskatalysator
3. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 2, wobei im Ethylen-Propylen-Terpolymer die Terkomponente ausgewählt ist aus der Gruppe 1, 4-Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen.
- 15       4. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 2, wobei das isotaktische Polypropylen ausgewählt ist aus der Gruppe der Polypropylen-Homopolymere und/oder Polypropylen-Copolymere.
- 20       5. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 2, wobei die mineralischen Füllstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe Calciumcarbonat, Talkum oder Kaolin.
- 25       6. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 2, wobei die Mineralöle ausgewählt sind aus der Gruppe der naphthenbasierten oder paraffinbasierten Solvate.
7. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 2, wobei der Vernetzungskatalysator ausgewählt ist aus der Gruppe Zinn-(II)-Chlorid oder Salicylsäure.

8. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 2, wobei das Alkylphenolharz ausgewählt ist aus der Gruppe Octylphenol und/oder Nonylphenol.
- 5 9. Thermoplastische Elastomere nach den Ansprüchen 2 und 3, wobei der Gehalt als Ethylen-Propylen-Terpolymer im Reaktionsgemisch zwischen 20 und 50 Teilen beträgt.
- 10 10. Thermoplastische Elastomere nach den Ansprüchen 2 und 4, wobei der Anteil des isotaktischen Polypropylens im Reaktionsgemisch zwischen 10 und 50 Teilen beträgt.
11. Thermoplastische Elastomere nach den Ansprüchen 2 und 5, wobei der Anteil der Füllstoffe im Reaktionsgemisch zwischen 5 und 50 Teilen beträgt.
- 15 12. Thermoplastische Elastomere nach den Ansprüchen 2 und 6, wobei der Anteil der Mineralöle im Reaktionsgemisch zwischen 10 und 50 Teilen beträgt.
- 20 13. Thermoplastische Elastomere nach den Ansprüchen 2 und 7, wobei der Anteil des Vernetzungskatalysators im Reaktionsgemisch zwischen 0,1 und 2 Teilen beträgt.
14. Thermoplastische Elastomere nach den Ansprüchen 2 und 8, wobei der Anteil des Alkylphenolharzes im Reaktionsgemisch zwischen 0,5 und 5 Teilen beträgt.
- 25 15. Thermoplastische Elastomere nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 2 – 14 definiert ist.
- 30 16. Herstellung der thermoplastischen Elastomere nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei das syndiotaktische Polypropylen zunächst in einem kontinuierlich arbeitenden Doppelschneckenknetter mit PP und EPDM im Einzugsbereich miteinander vermischt wird, so dass eine möglichst homogene Schmelze entsteht.



Im zweiten Schritt, der sich in Schneckengerichtung stromauf befindet, wird durch Zugabe des Vernetzerharzes in Verbindung mit dem Katalysator das EPDM dynamisch vernetzt.

- 5 17. Verwendung der thermoplastischen Elastomere nach den Ansprüchen 1 oder 2, insbesondere zur Substitution von Gummiartikeln, bevorzugt für Dichtungen im Bereich Automobilbau oder Hochbau sowie für die Anwendung in Profilen mit Dämpfungsfunktionen oder als Stoßleisten.

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06020

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L23/00 C08L23/12 C08L23/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 969 043 A (ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS ;EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US)) 5. Januar 2000 (2000-01-05) Seite 2, Zeile 22 - Zeile 41	1,4
A	EP 1 118 637 A (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC ;ADVANCED ELASTOMER SYSTEMS (US)) 25. Juli 2001 (2001-07-25) Ansprüche 1-5 Seite 4, Zeile 5 - Zeile 9	1-17

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lippert, S

# INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Kennzeichen

PCT/EP 03/06020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0969043 A	05-01-2000	US 2001003768 A1	14-06-2001
		AU 751247 B2	08-08-2002
		AU 3688099 A	20-01-2000
		CN 1255511 A	07-06-2000
		DE 69908026 D1	26-06-2003
		EP 0969043 A1	05-01-2000
		JP 2000034367 A	02-02-2000
		KR 2000011341 A	25-02-2000
		TW 506986 B	21-10-2002
EP 1118637 A	25-07-2001	US 6297301 B1	02-10-2001
		EP 1118637 A2	25-07-2001
		CA 2303937 A1	22-04-1999
		DE 69801373 D1	20-09-2001
		DE 69801373 T2	23-05-2002
		EP 1023379 A1	02-08-2000
		WO 9919394 A1	22-04-1999

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**